Patent Abstracts of Japan

THEREOF

: JP6151968 PUBLICATION NUMBER : 31-05-94 PUBLICATION DATE : JP920316597 APPLICATION NUMBER P-GaN : 29-10-92 APPLICATION DATE (E - 1598)VOL: 18 NO: 464 : 29-08-1994 PAT: A 6151968 -GaN AB. DATE : TOYODA GOSEI CO LTD; others: PATENTEE 02 10 PATENT DATE: 31-05-1994 2 AIN INVENTOR : MANABE KATSUHIDE; others: 05 sapphire : H01L33/00 INT.CL. : NITROGEN-III GROUP TITLE SEMICONDUCTOR LUMINOUS ELEMENT AND MANUFACTURE

ABSTRACT

: PURPOSE:To improve the luminance and life of a nitrogen-III compound semiconductor light emitting diode. CONSTITUTION:A 500Angstrom AlN buffer layer 2, high carrier concentration n<+>-layer 3, approx. 2.2mum in film thickness and 2X10<18>/cm<3> in electron density, mode of silicon-doped GaN, low carrier concentration n-layer 4, approx. 1.5mum and 1X10<16>/cm<3>, made of non-doped GaN, low carrier concentration p-layer 51, approx. 0.5mu and 1X10<16>/cm<3> in hole density, made of Mg-doped GaN, and high carrier concentration p<+>-layer 52, approx. 0.2mum and 2X10<17>/cm<3> in hole density, are formed on a sapphire substrate 1 in this order. Nickel electrodes 7 and 8 are formed on the high carrier concentration p<+>-layer 52 and high carrier concentration n<+> 3, respectively. The nickel electrode 7 lowers the drive voltage.

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-151968

(43)公開日 平成6年(1994)5月31日

(51)Int.Cl.*

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 L 33/00

C 7376-4M

E 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平4-316597

(22)出顧日

平成 4年(1992)10月29日

(71)出顧人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

(71)出願人 591014949

赤崎 勇

愛知県名古屋市西区浄心1丁目1番38-

(71)出願人 591014950

天野 浩

愛知県名古屋市名東区神丘町2丁目21 虹

ケ丘東団地19号棟103号室

(74)代理人 弁理士 藤谷 修

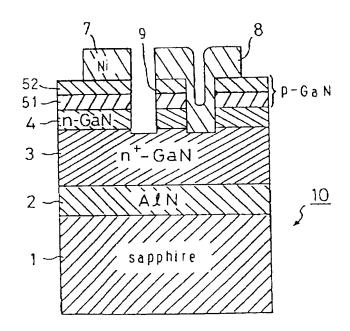
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒素-3属元素化合物半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】窒素-3属元素化合物半導体発光ダイオードに おける発光輝度及び素子寿命の向上

【構成】サファイア基板1に、順に、500 AのAIN のバ ッファ層2、膜厚約2.2μm、電子濃度2 ×10¹⁸/cm³の シリコンドープGaN から成る高キャリア濃度n+層3、 膜厚約 1.5μm、電子濃度1 ×10¹⁶/cm³の無添加GaN か ら成る低キャリア濃度n層4、膜厚約0.5 μm、正孔濃 度1 ×10¹⁶/cm³のMg添加GaN から成る低キャリア濃度p 層51、膜厚約0.2 μm、正孔濃度 2×10¹⁷/cm³の高キ ャリア濃度p・層52が形成されている。高キャリア濃 度p・層52及び高キャリア濃度n・層3に対してニッ ケル電極7及び8が形成されている。ニッケル電極7に より駆動電圧が低下した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型の窒素-3属元素化合物半導体(Alx Gay In1-x-yN;X=0,Y=0,X=Y=0 を含む) からなる n層と、p型の窒素-3属元素化合物半導体(Alx Gay In1-x-yN;X=0,Y=0,X=Y=0 を含む) からなる p層とを有する窒素-3属元素化合物半導体発光素子において、

前記p層に接合する電極をニッケル(Ni)としたことを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記電極が接合されるp層の正孔濃度は 1×10^{16} /cm 3 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項3】 前記p層はキャリア濃度の異なる複数の層で形成されており、前記電極が接合されるp層の正孔濃度は 1×10^{16} /cm²以上であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は青色発光の窒素 - 3 属元素化合物半導体発光素子に関する。

[0002]

【従来技術】従来、青色の発光ダイオードとしてGaN 系の化合物半導体を用いたものが知られている。そのGaN 系の化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】最近、GaN の発光ダイオードにおいても、Msを添加して電子線を照射することによりp型のGaN が得られることが明らかとなった。この結果、従来の n層と半絶縁層 (i層)との接合に代えてp n接合を有するGaN 発光ダイオードが提案されている。この発光ダイオードの電極は、n層がアルミニウム (AI)、p層が金(Au)である。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のpn接合を有する発光ダイオードであっても、発光輝度は未だ十分ではなく、また、駆動電圧も高い。そこで、本発明の目的は、窒素-3属元素化合物半導体(Al.GayIn1-x-yN;X=0,Y=0,X=Y=0を含む)発光ダイオードの発光輝度を向上させること及び駆動電圧を低下させることである。【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、n型の窒素-3属元素化合物半導体(Al_xGayIn_{1-x-y}N;X=0,Y=0,X=Y=0を含む)からなるn層と、p型の窒素-3属元素化合物半導体(Al_xGayIn_{1-x-y}N;X=0,Y=0,X=Y=0を含む)からなるp層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、p層に接合する電極をニッケル(Ni)とすることを特徴とする。

【0006】又、他の特徴は、p層はキャリア濃度の異 さに形成された。次に、サファイア基板 1 の温度を1150 なる複数の層で形成されており、電極が接合される p層 \mathbb{C} に保持し、 \mathbb{H}_2 を20 liter/分、 \mathbb{H}_3 を10 liter/分、の正孔濃度は 1×1 0^{16} /cm³以上であることを特徴とす 50 TMG を 1.7×10^{-4} モル/分、 \mathbb{H}_2 で0.86ppm まで希釈した

る。

[0007]

【発明の作用及び効果】本発明は、p層及びn層を有する窒素-3属元素化合物半導体(AlaGayIni-x-yN;X=0,Y=0,X=Y=0を含む)発光素子において、p層に接合する電極をニッケル(Ni)とすることにより、駆動電圧が低下した。又、駆動電圧の低下により同一電圧では注入電流を大きくとることができ、発光輝度が向上した。

2

【0008】さらに、ニッケルを接合するp層の正孔濃 10 度を 1×10^{16} /cm 3 以上としたので、良好なオーミック 特性を得ることができる。

[0009]

【実施例】

第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板 1を有しており、そのサファイア基板1に500 AのAIN のバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の 上には、順に、膜厚約2.2 μm、電子濃度2 ×1018/cm3 のシリコン添加GaN から成る高キャリア濃度 n・層3、 膜厚約 1.5μm、電子濃度1 ×10¹⁶/cm³の無添加GaN か ら成る低キャリア濃度 n層4が形成されている。更に、 低キャリア濃度η層4の上には、順に、膜厚約0.5 μ m、正孔濃度1 ×1016/cm3のマグネシウム(Mg)添加GaN から成る低キャリア濃度ρ層51、膜厚約0.2 μπ、正 孔濃度 2×10¹⁷/cm³の高キャリア濃度p・層52が形成 されている。そして、高キャリア濃度p+ 層52に接続 するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度n+ 層3に接続するニッケルで形成された電極8とが形成さ れている。電極8と電極7とは、溝9により電気的に絶 縁分離されている。

【0010】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH3とキャリアガスH2とトリメチルガリウム(Ga(CH3)3)(以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH3)3)(以下「TMA」と記す)とシラン(SiH4)とビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(CsHs)2)(以下「CP2Mg」と記す)である。

40 【0011】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した a面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE 装 置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常 圧でH2を流速2 liter/分で反応室に流しながら温度1100 ℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

【0012】次に、温度を 400℃まで低下させて、H₂を 20 liter/分、NH₃ を10 liter/分、TMA を 1.8、10⁻⁵ モル/分で供給してAIN のバッファ層2が約 500Åの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150 ℃に保持し、H₂を20 liter/分、NH₃ を10 liter/分、TMG を 1.7×10-4 エルノ分 H₂で0.86ppp まで参照した

シラン(SiH4)を 200 milliliter /分の割合で30分間供 給し、膜厚約 2.2μm、電子濃度2 ×10¹⁸/cm³のGaN か ら成る高キャリア濃度 n・層3を形成した。

【0013】続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H2を20 liter/分、NH3を10 liter/分、TMGを1.7 ×10-4モル/分の割合で20分間供給し、膜厚約1.5μm、電子濃度 1×10¹⁶/ cm³ のGaN から成る低キャリア濃度 n層4を形成した。

【0014】次に、サファイア基板1を1150℃に保持して、H2を20 liter/分、NH3を10liter/分、TMGを1.7×10-4モル/分、CP2Mgを2×10-7モル/分の割合で7分間供給して、膜厚0.5 μmのGaN から成る低キャリア濃度p層51を形成した。この状態では、低キャリア濃度p層51は、まだ、抵抗率10⁸ Ωcm以上の絶縁体である。

【0015】次に、サファイア基板1を1150℃に保持したまま、H2を20liter/分、NH3を10liter/分、TMGを1.7×10~モル/分、CP2Mgを3×10~モル/分の割合で3分間供給して、膜厚0.2μmのGaNから成る高キャリア濃度p・層52を形成した。この状態では、高キャリア濃度p・層52は、まだ、抵抗率108Ωcm以上の絶縁体である。

【0017】以下に述べられる図3から図7は、ウエハ上の1つの素子のみを示す断面図であり、実際は、同一構造の素子が連続的に形成されているウエハについて、処理が行われ、その後、そのウエハは各素子毎に切断される。

【0018】図3に示すように、高キャリア濃度p*層52の上に、スパッタリングによりSiO2層11を2000Å40の厚さに形成した。次に、そのSiO2層11上にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、高キャリア濃度p*層52上において、高キャリア濃度n*層3に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aとその電極形成部を高キャリア濃度p*層52の電極と絶縁分離する溝9を形成する部位Bのフォトレジストを除去した。

【0019】次に、図4に示すように、フォトレジスト 12によって覆われていないSiO₂層11をフッ化水素酸 系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、 4

フォトレジスト1 2及びSi 0_2 層11によって覆われていない部位の高キャリア濃度 p^* 層52とその下の低キャリア濃度p層51、低キャリア濃度n層4、高キャリア濃度p 層52とその下の低キャリア濃度p 月52の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm 2 、BCl $_3$ ガスを10 milliliter/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 p^* 層 p^* 8に対する電極取出しのための孔 p^* 15と絶縁分離のための溝 p^* 9が形成された。

10 【0020】次に、図6に示すように、高キャリア濃度 p・層52上に残っているSiO2層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、試料の上全面に、ニッケル層13を蒸着により形成した。これにより、孔15には、高キャリア濃度n・層3に電気的に接続されたニッケル層13が形成される。そして、そのニッケル層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度n・層3及び高キャリア濃度p・層52に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0021】次に、図7に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層のニッケル層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングした。この時、絶縁分離のための溝9に蒸着されたニッケル層13は、完全に除去される。次に、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度n⁺層3の電極8、高キャリア濃度p⁺層52の電極7が残された。その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示すpn構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

【0022】また、この発光ダイオード10に印加する電圧Vと流れる電流Iとの関係を測定した。その結果を図8に示す。又、比較のためにアルミニウムで電極を形成した場合のV-I特性の測定結果を図9に示す。駆動しきい値電圧は7Vから3Vに低下した。

【0023】このようにして製造された発光ダイオード 1 0の駆動電流20mAにおける発光強度を測定したところ 10mcd であり、この発光輝度は、従来のpn接合のGaN 発光ダイオードの発光輝度に比べて 2倍であった。又、素子寿命は、104 時間であり、従来のpn接合のGaN 発光ダイオードの素子寿命に比べて1.5 倍であった。

【0024】尚、上記実施例で用いたマグネシウム(Mg) のドーピングガスは、上述のガスの他、メチルシクロペンタジエニルマグネシウム $Mg(CeHr)_2$ を用いても良い。また、上記のp層を図10に示すように1層に形成しても良い。その場合にはp層5の正孔濃度は $1\times10^{16}\sim1\times10^{19}$ /cm³である。又、p層52に対する電極7のみニッケルとし、高キャリア濃度 n^+ 層3に対する電極8はアルミニウムとしても良い。

【0025】又、上記低キャリア濃度p層51の正孔濃度は 1×10^{14} / $cm^3 \sim 1 \times 10^{15}$ / cm^3 で膜厚は $0.2 \sim 1$ μ mが望ましい。正孔濃度が 1×10^{14} / cm^3 以下となる

6

と、直列抵抗が高くなり過ぎるので望ましくなく、正孔 濃度が1 ×10^{1.6} / cm³ 以上となると、低キャリア濃度 n 層4とのマッチングが悪くなり発光効率が低下するので望ましくない。又、膜厚が 1μm以上となると直列抵抗 が高くなるので望ましくなく、0.2 μm以下となると発光輝度が低下するので望ましくない。

【0026】更に、高キャリア濃度 p^* 層52の正孔濃度は 1×10^{16} / cm³ 以上で膜厚は $0.1\sim0.5~\mu$ mが望ましい。正孔濃度が 1×10^{16} / cm³ より小さくなると、直列抵抗が高くなるので望ましくない。又、膜厚が $0.5~\mu$ m以上となると、直列抵抗が高くなるので望ましくなく、膜厚が $0.1~\mu$ m以下となると、正孔の注入効率が減少するので望ましくない。

【0027】第2実施例

図11において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500 ÅのAl N のバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2 μ m、電子濃度 2×10^{18} /c m^3 のシリコン添加GaN から成る高キャリア濃度 n^+ 層3、膜厚約 1.5μ m、電子濃度 1×10^{16} /c m^3 の無添加GaN から成る低キャリア濃度 n 層4が形成されている。更に、低キャリア濃度 n 層4の上には、順に、膜厚約0.2 μ m、Mg濃度 1×10^{19} /c m^3 のMg添加GaN から成る低不純物濃度 1×10^{19} /c m^3 のMg添加GaN から成る低不純物濃度 1×10^{19} /c m^3 の高不純物濃度 1×10^{19} /c m^3

【0029】又、高不純物濃度i・層62の上面からは、高不純物濃度i・層62、低不純物濃度i層61、低キャリア濃度n層4を貫通して高キャリア濃度n・層3に至る孔15が形成されている。その孔15を通って高キャリア濃度n・層3に接合されたニッケルで形成された電極81が高不純物濃度i・層62上に形成されている。又、高キャリア濃度p・層502の上面には、高キャリア濃度p・層502に対する電極81は、高キャリア濃度p・層502及び低キャリア濃度p層501に対して高不純物濃度i・層62及び低不純物濃度i層61により絶縁分離されている。

【0030】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。製造工程を示す図12から図17は、ウエハにおける1素子のみに関する断面図であり、実際には図に示す素子が繰り返し形成されたウエハに関して次の製造処理が行われる。そして、最後に、ウエハが切断されて各発光素子が形成される。

【0031】第1実施例と同様にして、図12に示すウ 50 に、高キャリア濃度m・層3の電極81、高キャリア濃

エハを製造する。次に、図13に示すように、高不純物 濃度i・層62の上に、スパッタリングによりSi0₂層1 1を2000点の厚さに形成した。次に、そのSi0₂層11上 にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソ グラフにより、高不純物濃度i・層62において低キャ リア濃度 n層4に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aのフォトレジストを除去した。

【0032】次に、図14に示すように、フォトレジスト12によって覆われていないSi0₂層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図15に示すように、フォトレジスト12及びSi0₂層11によって覆われていない部位の高不純物濃度i 層62とその下の低不純物濃度i 層61と低キャリア濃度 n層4と高キャリア濃度 n・層3の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44W/cm²、BCl₃ガスを10 milliliter/分の割合で供給しドライエッチングした後、Arでドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 n・層3に対する電極取出しのための孔15が形成された。次に、図16に示すように、高不純物濃度i・層62上に残っているSi0₂層11をフッ化水素酸で除去した。

【0033】次に、図17に示すように、高不純物濃度 i・層62及び低不純物濃度 i 層61の所定領域にの み、反射電子線回析装置を用いて電子線を照射して、それぞれp伝導型を示す正孔濃度4×10¹⁷/cm³の高キャリ ア濃度p・層502、正孔濃度1×10¹⁶/cm³の低キャリ ア濃度p層501が形成された。

【0034】電子線の照射条件は、加速電圧10KV、試料電流 1μA、ビームの移動速度0.2mm/sec、ビーム径60μmφ、真空度2.1×10-5 Torrである。この時、高キャリア濃度p・層502及び低キャリア濃度p層501以外の部分、即ち、電子線の照射されなかった部分は、絶縁体の高不純物濃度i・層62及び低不純物濃度i層61のままである。従って、高キャリア濃度p・層502及び低キャリア濃度p層501は、縦方向に対しては、低キャリア濃度n層4に導通するが、横方向には、周囲に対して、高不純物濃度i・層62及び低不純物濃度i層61により電気的に絶縁分離されている。

7

度p・層502の電極71を形成した。その後、上述のように形成されたウエハが各素子毎に切断された。

【0036】このようにして製造された発光ダイオード 10のV-1特性を測定したとろこ、図8と同様な特性 が得られた。駆動電圧は3Vであった。又、発光強度を 測定したところ、第1実施例と同様に、10mcd であり、 素子寿命は10⁶ 時間であった。

【0037】<u>第3実施例</u>

図1に示す構造の第1実施例の発光ダイオードにおいて、高キャリア濃度 n*層3、低キャリア濃度 n層4、10低キャリア濃度 p層51、高キャリア濃度 p 層52を、それぞれ、Alo. 2Gao. 5 Ino. 3Nとした。高キャリア濃度 p 層62を、それぞれ、Alo. 2Gao. 5 Ino. 3Nとした。高キャリア濃度 n 層3は、シリコンを添加して電子濃度2×10¹⁸/cm²に形成し、低キャリア濃度 n層4は不純物無添加で電子濃度1×10¹⁶/cm²に形成した。低キャリア濃度 p 層51はマグネシウム (Mg)を添加して電子線を照射して正孔濃度1×10¹⁶/cm³に形成し、高キャリア濃度 p を照射して正孔濃度 2×10¹⁷/cm³に形成した。そして、高キャリア濃度 p 層52に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度 n 層3に接続するニッケルで形成された電極8とを形成した。

【0038】次に、この構造の発光ダイオード10も第1実施例の発光ダイオードと同様に製造することができる。トリメチルインジウム(In(CHs)3)がTMG、TMA、シラン、CP2Mg ガスに加えて使用された。生成温度、ガス流量は第1実施例と同じである。トリメチルインジウムを1.7×10-4モル/分で供給することを除いて他のガスの流量は第1実施例と同一である。

【0039】次に、第1実施例と同様に、反射電子線回 30 析装置を用いて、上記の高キャリア濃度 p・層52及び 低キャリア濃度 p 層51に一様に電子線を照射して p 伝 導型半導体を得ることができた。

【0040】次に、第1実施例と同様に、高キャリア濃度n・層3及び高キャリア濃度p・層52に対するニッケルで形成された電極7、8を形成した。

【0041】また、この発光ダイオード10に印加する電圧Vと流れる電流Iとの関係を測定した。アルミニウムで電極を形成した場合に比べて、第1実施例と同様に、駆動しきい値電圧は7Vから3Vに低下した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な第1実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

8

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した10 断面図。

【図8】同実施例の発光ダイオードの電圧-電流特性の 測定図。

【図9】従来のアルミニウム電極を用いた発光ダイオードの電圧-電流特性の測定図。

【図10】第1実施例の変形例にかかる発光ダイオード の構成を示した構成図。

【図11】本発明の具体的な第2実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図12】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示し) た断面図。

【図13】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図14】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図15】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図16】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図17】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示し) た断面図。

【図18】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【符号の説明】

10…発光ダイオード

1…サファイア基板

2…バッファ層

3…高キャリア濃度 n⁺層

4…低キャリア濃度 n層

51,501…低キャリア濃度p層

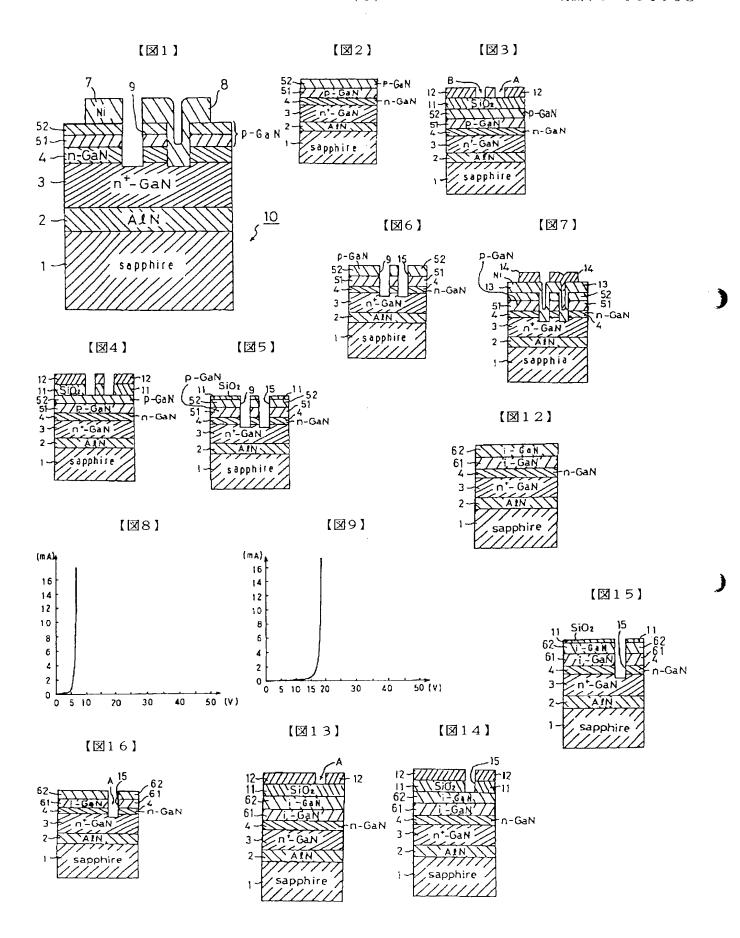
40 52,502…高キャリア濃度p+層

61…低不純物濃度i層

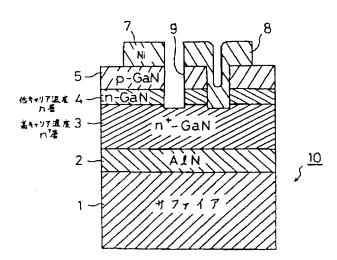
62…高不純物濃度i * 層

7, 8, 71, 81…電極

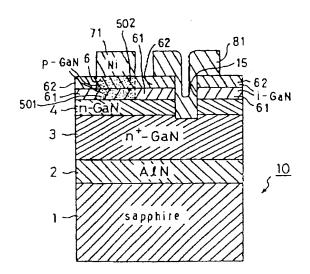
9…溝



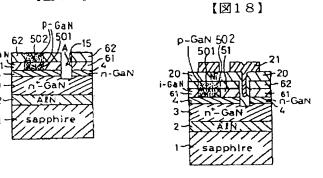
【図10】



【図11】



【図17】



(72)発明者 真部 勝英

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小滝 正宏

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 加藤 久喜

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 田牧 真人

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 赤崎 勇

愛知県名古屋市西区浄心1丁目1番38-

805

(72) 発明者 天野 浩

愛知県名古屋市名東区神丘町二丁目21 虹

ケ丘東団地19号棟103号室